

4. 光化学

—大規模計算のための理論化学—

2007年7月6日

無放射過程 1：内部転換と項間交差

化学反応：熱反応 & 光化学反応

光化学反応：放射過程 & 無放射過程

放射過程：蛍光 $[A^*(S_1) \rightarrow A(S_0) + h\nu]$ 、りん光 $[A^*(T_1) \rightarrow A(S_0) + h\nu]$ など

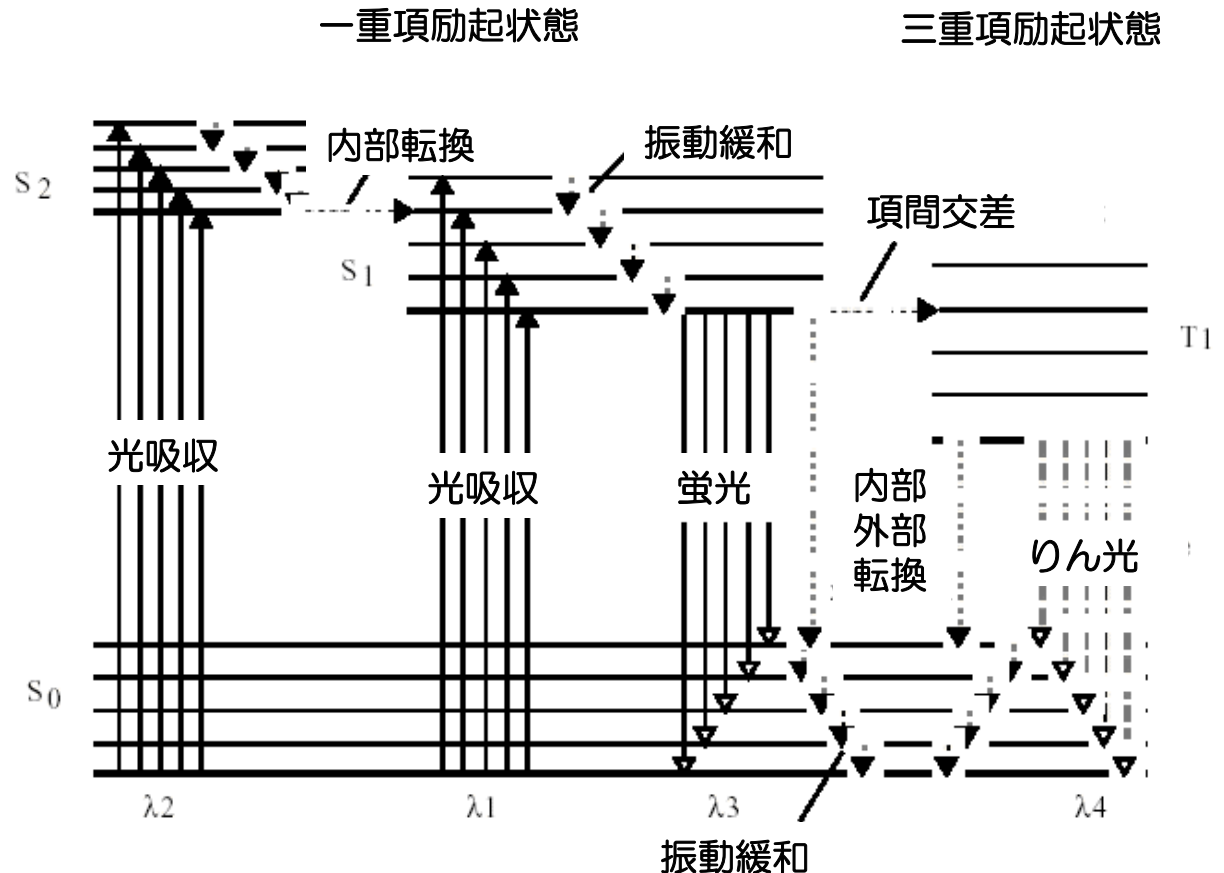
無放射過程：内部転換、項間交差、前期解離など

内部転換 $A^*(S_1) \rightarrow A(S_0)$ ：

非断熱相互作用（断熱近似で無視された振動状態と電子状態との相互作用）による**同スピン多重度**の電子状態の高振動励起への遷移。

項間交差 $A^*(S_1) \rightarrow A(T_1)$ ：

スピン軌道相互作用（電子スピンと軌道角運動量との相対論的相互作用）を伴い、**異スピン多重度**の電子状態の高振動励起状態へ遷移。

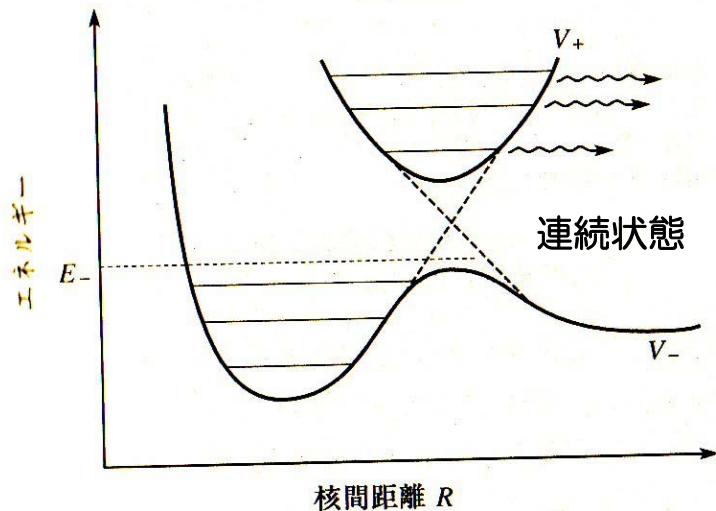


無放射過程 2：前期解離

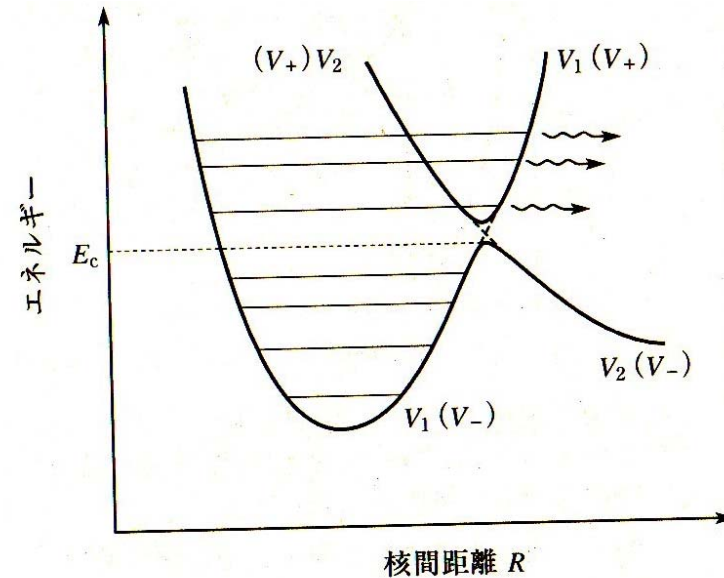
前期解離 $A^*(S_1) \rightarrow B+C$

離散的な固有状態が連続状態と混ざること、有限寿命で解離すること。

振動前期解離（反発交差強い）：
非断熱相互作用により、 V_+ の振動固有状態に V_- の解離状態が混ざる
→有限寿命で解離



振動前期解離（反発交差弱い）：
 V_1 の振動状態に V_2 の解離状態が混ざる→解離



回転前期解離：

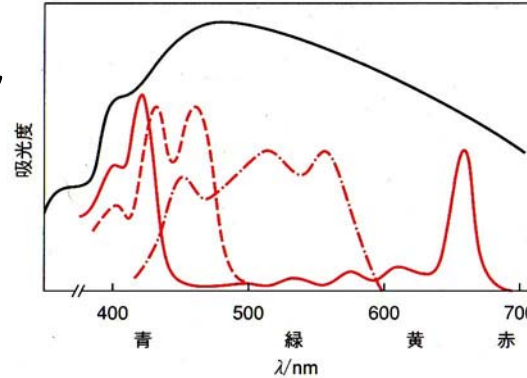
分子回転のポテンシャル障壁をトンネル効果によって抜けるように解離

電子前期解離：

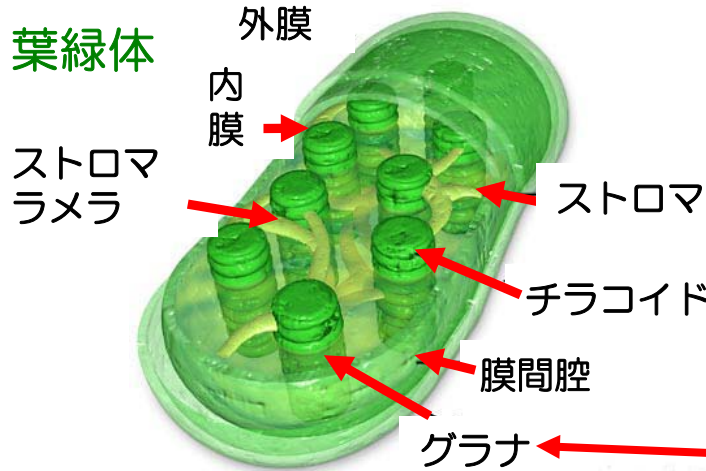
励起によって到達した離散的な準位が属する電子状態から解離性の別の電子状態に移り解離

光合成

光合成色素の
吸収スペクトル

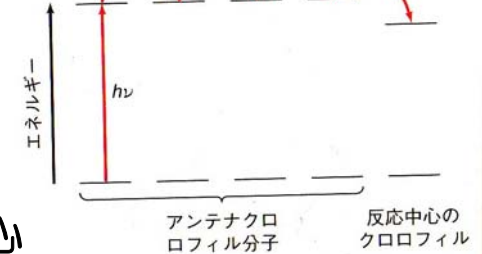


— 太陽光スペクトル
— クロロフィル a
- - カロテノイド
- . - フィコエリトリン

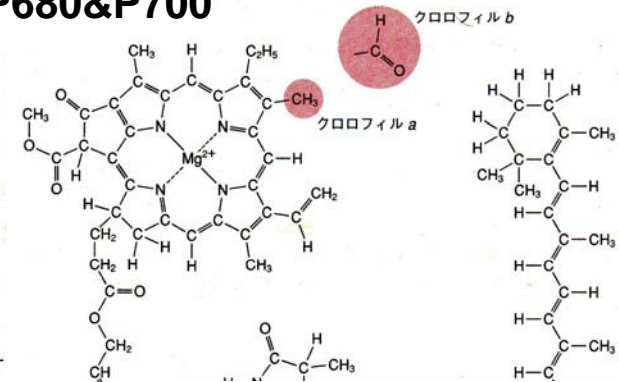
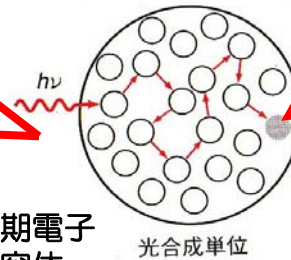


アンテナ分子から反応中心へ

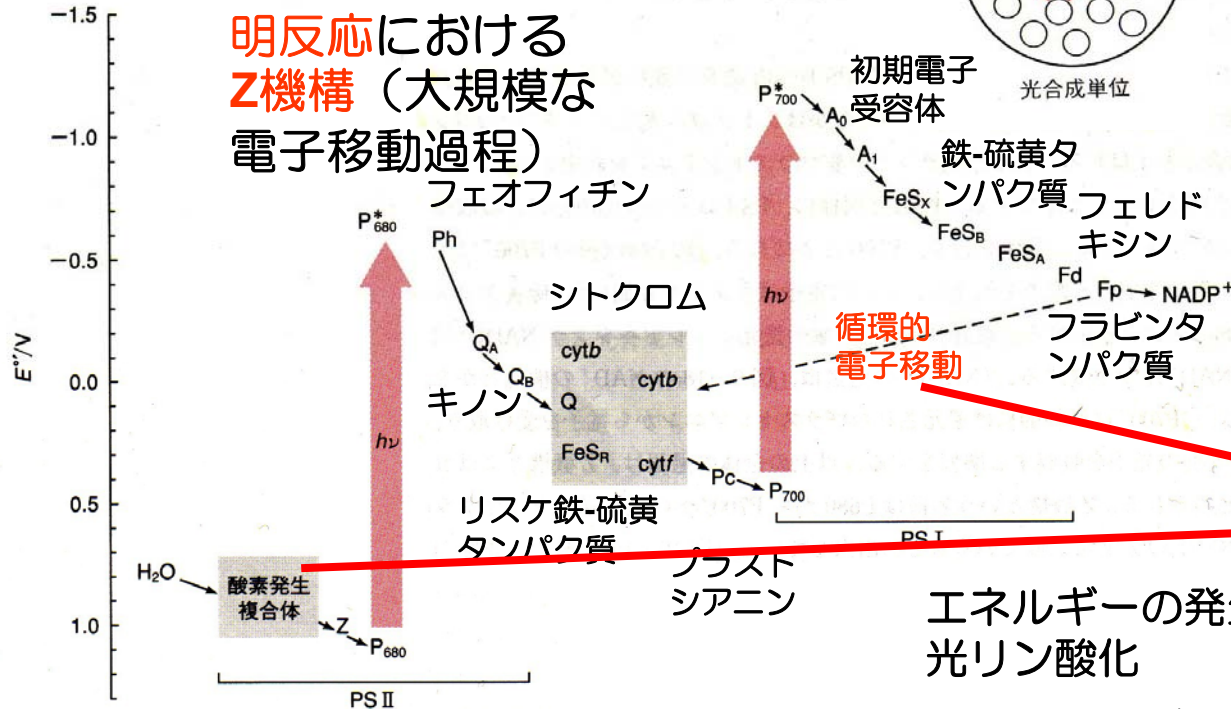
内部転換



反応中心
P680&P700



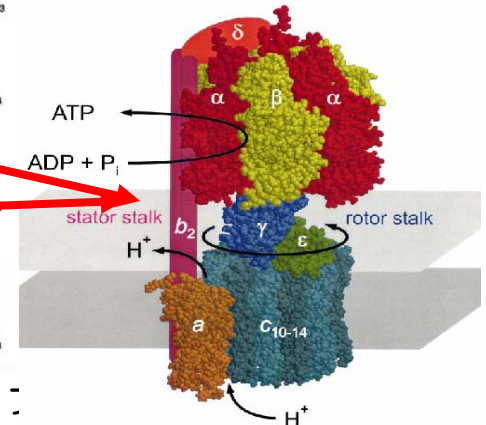
明反応における
Z機構 (大規模な
電子移動過程)



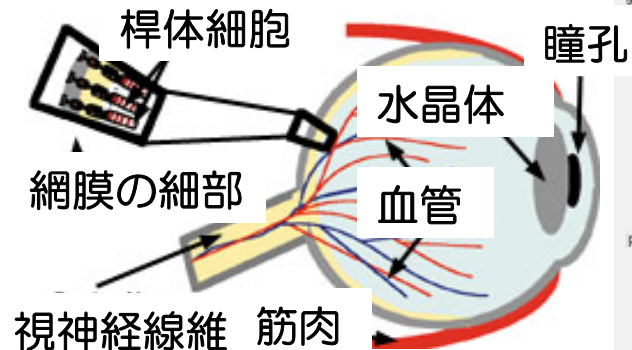
循環的
電子移動

エネルギーの発生
光リン酸化

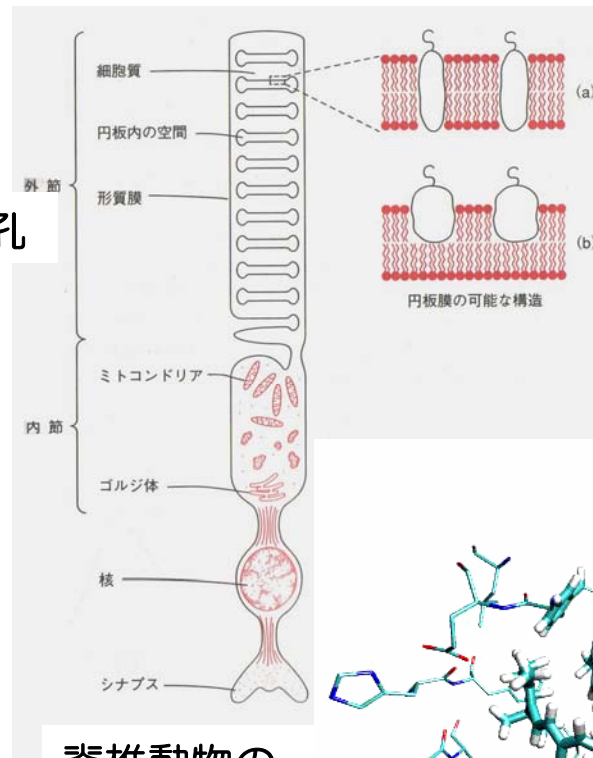
クロロフィル



視覚

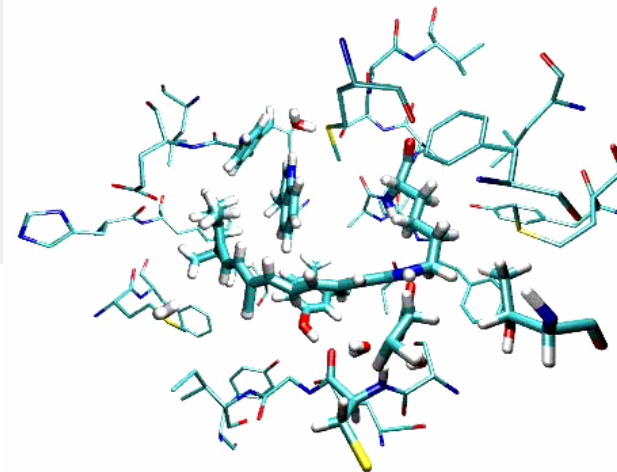
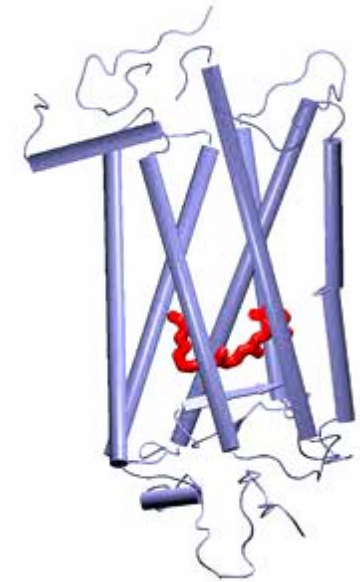


目の網膜と桿体細胞の位置



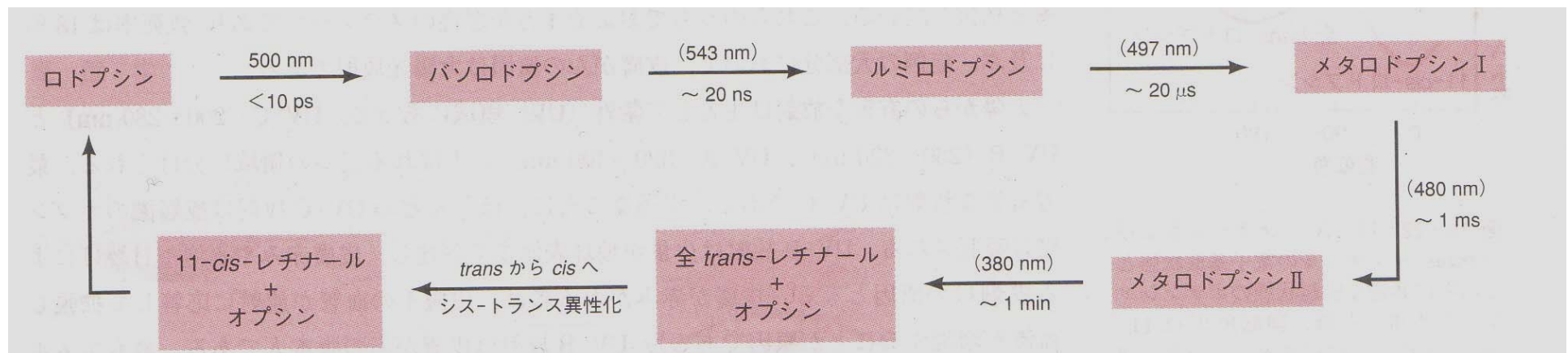
脊椎動物の桿体細胞の模式図

ロドプシン



プロトン化
レチナールの
cis-trans
光異性化

視覚のサイクル

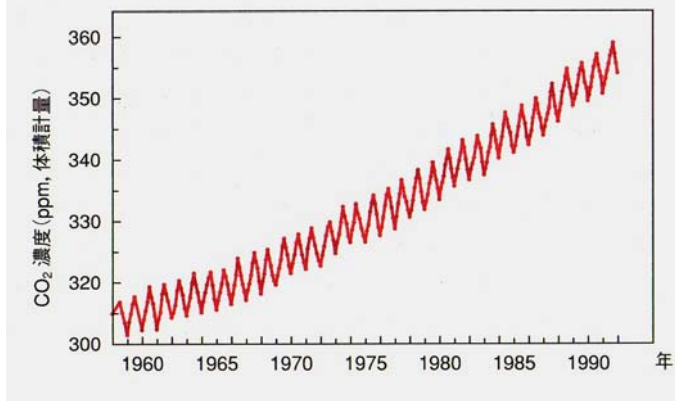


環境問題と光化学

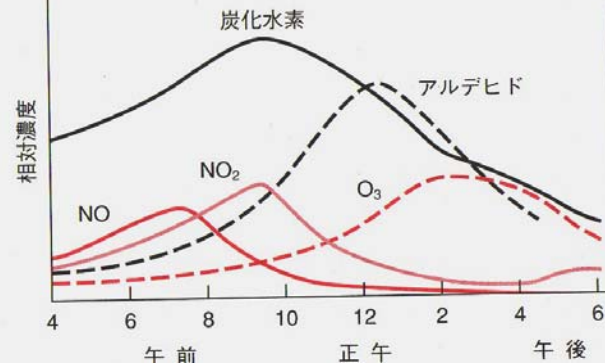
光化学スモッグ (VOC & NO_x → 前期解離
→ O₃ → 前期解離 → OHラジカル → 汚染物質)

温室効果 (CO₂ → 赤外吸収 → CO₂*)

CO₂濃度の年次変化

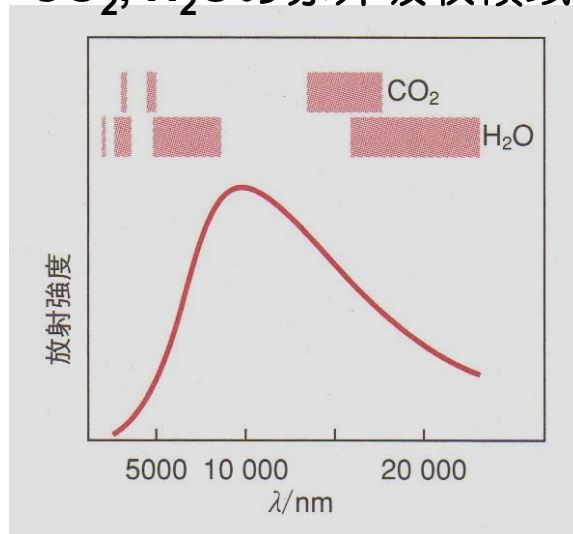


交通量の多い日の汚染物質の平均濃度



自動車エンジンや稲光 ⇒
 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$
 $\Delta_r G^0 = 173.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$
 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}^*$
 $\text{O}^* + \text{O}_2 + \text{M}(\text{不活性ガス}) \rightarrow \text{O}_3 + \text{M} \Rightarrow \text{C}=\text{C} \text{結合切断}$

地球の黒体放射曲線と
CO₂, H₂Oの赤外吸収領域

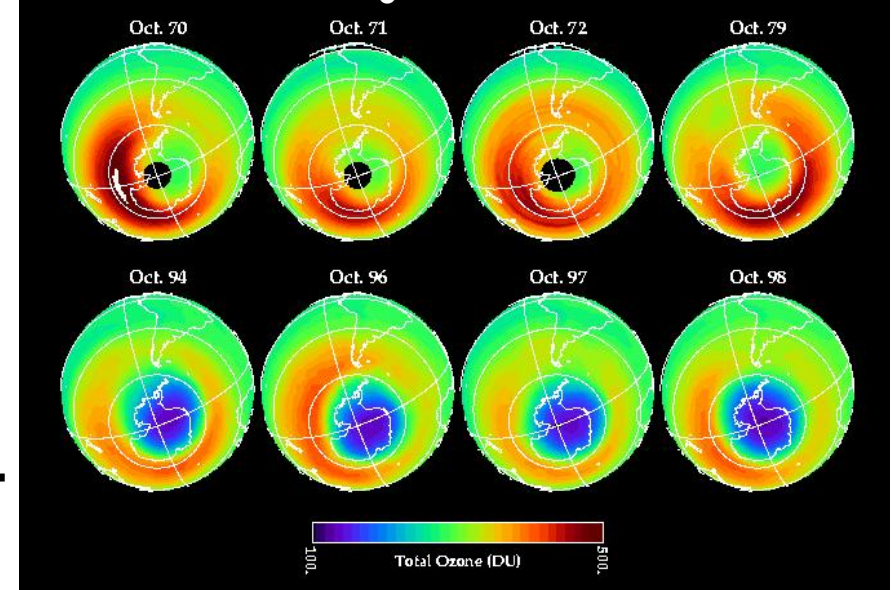


オゾン層の破壊

フロン_{の前期解離}
 $\text{CFCl}_3 \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$
 $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$
オゾンの破壊
 $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
 $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$



成層圏でのO₃濃度の年次変化



反応系の科学 全体のまとめ

2007年7月6日

1. 気体 ー分子動力学ー 1.1. 気体

Maxwell-Boltzmann分布



気体の平均速度

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} (4\pi v^2) dv$$



$$\bar{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-mv^2/2k_B T} (4\pi v^2) dv$$

$$= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

のように利用

分子の運動は並進3、回転（2 or 3）、振動（3N-5 or 3N-6）の自由度を持つ

分子運動の平均エネルギーはその全ての自由度に対して等しく分配

化学種	並進	回転	振動
原子	3RT/2	---	---
直線分子	3RT/2	RT	(3N-5)RT
非直線分子	3RT/2	3RT/2	(3N-6)RT

気体1molあたりの
エネルギー等分配

モル熱容量
= 定積モル比熱

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V$$

内部エネルギー

体積一定

単原子気体 → $C_V = \frac{\partial \left(\frac{3}{2} RT \right)}{\partial T} = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

二原子分子気体 → $C_V = \frac{\partial \left(\frac{7}{2} RT \right)}{\partial T} = \frac{7}{2} R = 29.10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1.2. 熱力学の第1法則

熱力学第1法則 = エネルギー保存の法則

「エネルギーは移動（変換）することはできるが、生み出したり無くしたりはできない」

エンタルピー H ：定圧下での内部
エネルギー変化 $H = U + PV$

化学反応: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta_r H = c\Delta_f H(C) + d\Delta_f H(D) - a\Delta_f H(A) - b\Delta_f H(B)$$

Hessの法則とKirchhoffの法則



Germain Henri Hess

Hessの法則

「反応物が生成物に変換されるとき、それが一つのステップだろうと多くのステップだろうと、生じるエンタルピー変化 $\Delta H = \Delta(U + PV)$ は等しい。」

= エンタルピー変化は経路には無関係！



Gustav-Robert Kirchhoff

Kirchhoffの法則：298K以外の反応エンタルピー解法

温度が変化したときの標準反応エンタルピー $\Delta_r H$ の差は、その温度差に定圧熱容量 $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ の差をかけた値。

$$\begin{aligned}\Delta H(T_2) &= \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\sum C_p(\text{生成物}) - \sum C_p(\text{反応物})) dT \\ &= \Delta H(T_1) + (\sum C_p(\text{生成物}) - \sum C_p(\text{反応物}))(T_2 - T_1)\end{aligned}$$

1.3. 熱力学の第2法則

エントロピー S は、可逆過程の
熱量変化により定義

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T}$$

理想気体の可逆過程で役に立つ式

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = dU + d(PV) = TdS + VdP$$

$$dH - dU = C_p dT - C_v dT = d(PV) = nRdT$$

エントロピーを状態量として考えるときは、**常に可逆過程!**
不可逆過程のときも、**可逆過程に分割**して考える!

等温可逆過程 ($P_1, V_1, T \rightarrow P_2, V_2, T$)

理想気体では、内部エネルギーが温度に比例

→ 内部エネルギー変化 $dU = TdS - PdV = 0 \rightarrow \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

定圧可逆過程 ($P, V_1, T_1 \rightarrow P, V_2, T_2$)

エンタルピー変化 $dH = dU + PdV = TdS \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$

定積可逆過程 ($P_1, V, T_1 \rightarrow P_2, V, T_2$)

エンタルピー変化 $dU = TdS \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T}$

断熱可逆過程 ($dq_{rev} = 0$)

エントロピー変化 $dS = 0 \rightarrow \Delta S = 0$

$dU = -PdV, C_v dT = -nRTdV/V, nR = C_p - C_v \rightarrow PV^\gamma = \text{一定} \quad (\gamma = C_p/C_v)$

1.4. エントロピーのエネルギー寄与

GibbsエネルギーGは、
等温等圧下での平衡系の自発的
過程を取り扱うための指標

$$G \equiv H - TS$$

平衡系のエネルギー変化で役に立つ式
 $dG = dH - (SdT + TdS) = VdP - SdT$
平衡に達すると、 $dG = 0$

Gibbsエネルギーを考えると、**平衡系から平衡系への
自発的過程**の議論がほとんど!

化学平衡でのエネルギー変化

等温等圧でのエネルギー変化 $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

等温での圧力によるエネルギー変化 $\rightarrow \left(\partial G / \partial P\right)_T = V$

等圧での温度によるエネルギー変化 $\rightarrow \left(\partial G / \partial T\right)_P = -S$

相平衡でのエネルギー変化

気相と液相が平衡 $\rightarrow G(\text{気相}) = G(\text{液相})$, $dG(\text{気相}) = dG(\text{液相})$

Clausius-Clapeyronの式 $\rightarrow V_{\text{気相}}dP - S_{\text{気相}}dT = V_{\text{液相}}dP - S_{\text{液相}}dT$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{熱の出入りのみ})$$

2. 化学反応と溶液

2.1. 化学反応速度論

反応速度 v は、

化学反応 $aA+bB\rightarrow cC+dD$ の場合、

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

と定義され、 $v = k[A]^x[B]^y$ と表現。

1 次反応 $A \xrightarrow{k} \text{生成物}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \therefore [A] = [A]_0 \exp[-kt]$$

2 次反応 $A + B \xrightarrow{k} \text{生成物}$

$[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - x$ とすると、

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\therefore \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$$

— 遷移状態理論と溶液論 —

可逆反応 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} B$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

ラプラス変換を使って計算

$$\begin{cases} [A] = [A]_{eq} + ([A]_0 - [A]_{eq}) \exp[-(k_1 + k_{-1})t] \\ [A]_{eq} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \end{cases}$$

連続反応 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k'_1} C$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k'_1[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1[B]$$

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 \exp[-k_1 t] \\ [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k'_1 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)] \quad (k_1 \neq k'_1) \\ \quad = [A]_0 t \exp[-k_1 t] \quad (k_1 = k'_1) \\ [C] = [A]_0 - ([A] + [B]) \end{cases}$$

2.2. 遷移状態理論2と溶液論

速度定数と活性化エネルギーとの関係式

$$k = A \exp[-E_a/RT] \quad (E_a \text{ は活性化エネルギー})$$

Boltzmann分布関数→あるエネルギーをもつ分子の数＝分配関数：

$$q = \sum \exp[-\varepsilon / k_B T] = \sum \exp[-\frac{(\varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{elec})}{k_B T}] = \underline{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}}$$

分配関数は並進、回転、振動、電子の分配関数に分解可能

$$\text{並進} \quad q_{trans} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3}$$

$$\text{回転} \quad q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 I k_B T] \cong \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

$$\text{振動} \quad q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp[-v h \nu / k_B T] \cong \frac{1}{1 - \exp[-h \nu / k_B T]} \cong \frac{k_B T}{h \nu}$$

$$\text{電子} \quad q_{elec} = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / k_B T] = g_0 + g_1 \exp[-\varepsilon_1 / k_B T] + g_2 \exp[-\varepsilon_2 / k_B T] + \dots$$

反応 $A + B \xrightleftharpoons[k]{X^\ddagger} \text{生成物}$
A-B振動で反応が進行



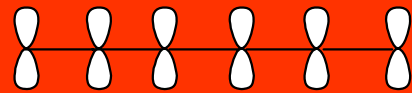
活性障壁を乗り越える頻度＝反応方向の振動数 ν

$$\text{反応速度定数} \quad k = \frac{\nu [X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} \exp[-E_a / k_B T]$$

3. 分子の量子論 —量子化学— 3.2. 化学結合と分子間力

単純ヒュッケル法（簡便なシュレーディンガー方程式解法）

有機分子を取り扱うため、炭素の $2p\pi$ 軌道のみ考える



$$\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}$$

2p π 軌道数



E. Hückel

i番目の分子軌道 2p π 軌道関数

近似ハートリー方程式

$$\sum_q (h_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0$$

$$h_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} + v_{eff} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

これが $C_{qi} \neq 0$ 以外の解をもつためには...

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \epsilon & h_{12} - S_{12}\epsilon & \cdots & h_{1n} - S_{1n}\epsilon \\ h_{21} - S_{21}\epsilon & h_{22} - \epsilon & \cdots & h_{2n} - S_{2n}\epsilon \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{m1} - S_{m1}\epsilon & h_{m2} - S_{m2}\epsilon & \cdots & h_{mm} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

1. 重なり積分を無視： $S_{pq}(p \neq q) = 0$

2. 隣接炭素間以外の共鳴積分を無視： $h_{pq}(|p-q| > 1) = 0$

3. Coulomb積分は負の一定値： $h_{pp} = \alpha$

4. 共鳴積分は負の一定値： $h_{pq} = \beta$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & \cdots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

→ 軌道エネルギー ϵ_i と分子軌道 ϕ_i を算出

3.3. 分光学概論I

マイクロ波スペクトル→回転励起

異核二原子分子の回転エネルギー固有値

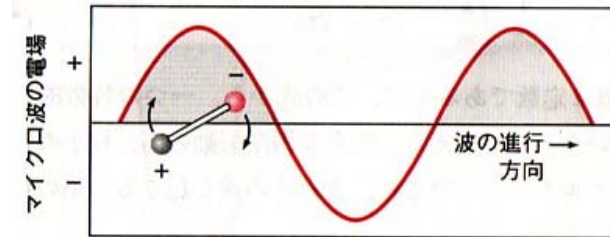
$$E_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \equiv \underline{B}J(J+1)h$$

回転定数

回転の固有関数は球面調和関数

選択律は $\Delta J = \pm 1$

$$\Delta E_{rot} = 2BJ'h \quad (J' = 1, 2, 3, \dots)$$



双極子と電磁波の振動電場との相互作用でマイクロ波吸収
→非極性分子は不活性！

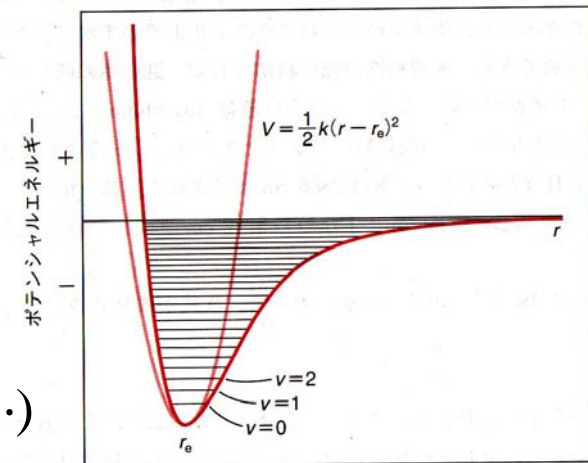
赤外 (IR) スペクトル→振動励起

調和振動子の固有エネルギー ($\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$)

$$E_{vib} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$

調和振動子の固有関数 (H_n はHermite多項式)

$$\psi_{vib} = \left(\frac{4\pi\mu}{h} \right)^{1/4} \frac{(-1)^\nu}{2^{\nu/2} \sqrt{\nu!}} e^{-q^2/2} H_\nu(q) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$



選択律は $\Delta \nu = \pm 1$ 。実際は非調和でポテンシャル曲線はMorseポテンシャル

3.4. 分光学概論II

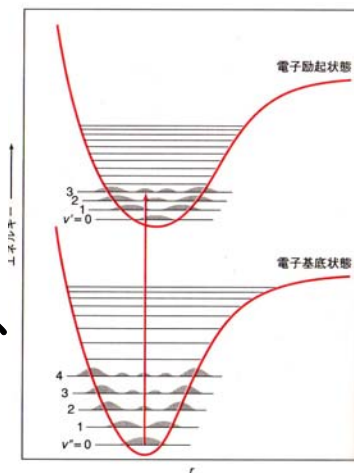
紫外・可視スペクトル
→電子励起

振動遷移の選択律

$\Delta v = \pm 1$ なし

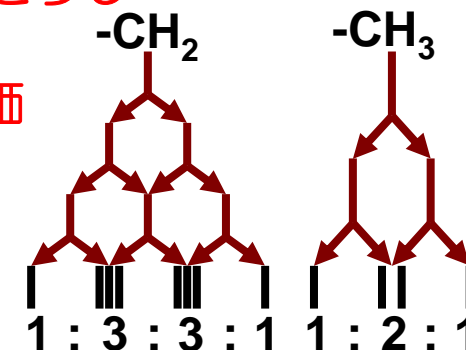
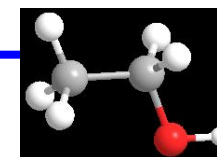
Franck-Condon原理

原子核は電子遷移の間、
位置を変えない
スピン禁制、対称禁制

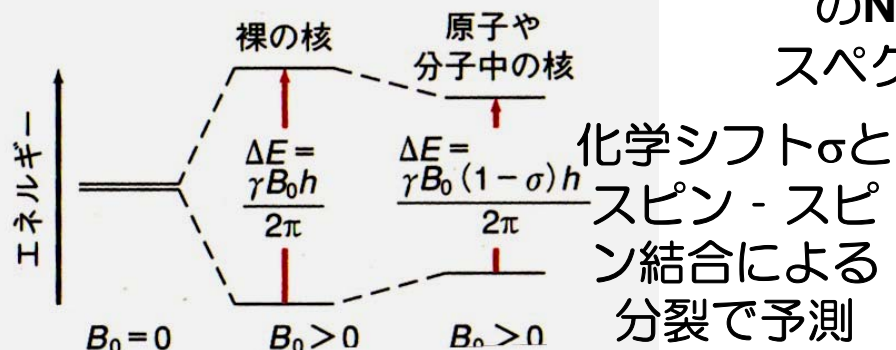


化学シフト→分子内の
原子核スピンどうし
の相互作用

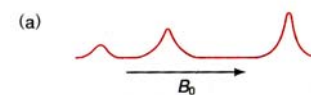
磁氣的に不等価
な近い原子核
どうしが相互
作用による
二項分布に
従うスペクトル分裂



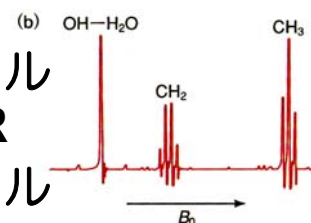
核磁気共鳴 (NMR) スペクトル
→原子核スピンと磁場との相互作用
原子核の位置により遮蔽効果
で磁場がずれる



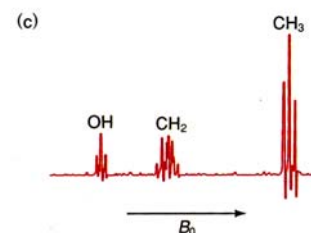
エタノール
のNMR
スペクトル



低分解能NMR



高分解能NMR
-CH₂は1:3:3:1
-CH₃は1:2:1



純粋エタノール
-OHの影響で
各々2つに分離

3.5. 分光学概論III

電子スピン共鳴 (ESR)

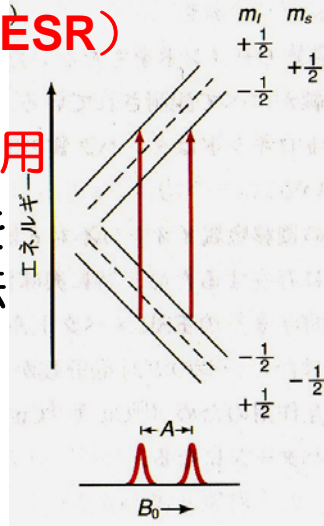
→電子スピンと核スピンとの相互作用

不対電子の環境を調べるための方法

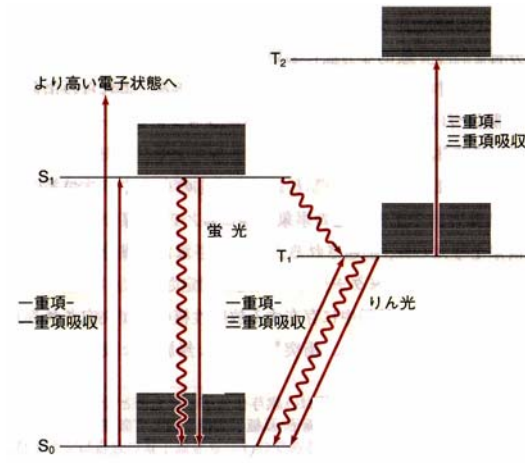
選択律:

$$\Delta m_s = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$

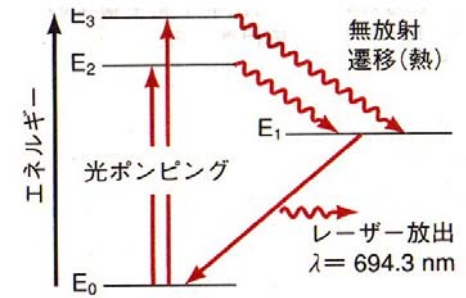


蛍光とりん光



レーザー

3準位過程を利用した
最高強度同位相単色光



分子の対称性

対称中心(*i*)

$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z) \rightarrow$ もとの配置

対称面 (σ)

ある面で鏡像 \rightarrow もとの配置

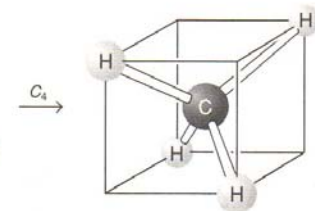
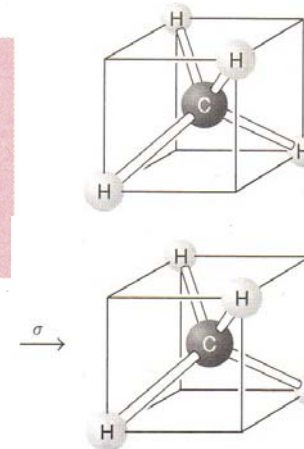
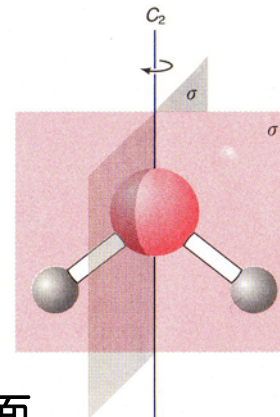
回転軸 (C_n)

ある軸まわりに $2\pi/n$ 回転 \rightarrow もとの配置

回映軸 (S_n)

ある軸の周りに $2\pi/n$ 回転 \rightarrow 軸に垂直な平面で鏡映 \rightarrow もとの配置

水分子の持つ対称



メタンの
回映操作

反応系の科学最終試験

実施日時：7月13日（金）2限

実施場所：8号館81講義室

持ち込み可能なもの：

ノート（ハンドアウト含む）、関数電卓